

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 13 FEV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr


REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 010201

REMISE DES PIÈCES DATE <u>11.2.03</u> LIEU <u>99</u> N° D'ENREGISTREMENT <u>0301634</u> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <u>11 FEV. 2003</u> PAR L'INPI		1. NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Direction Propriété Industrielle 1 & 4 avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) MT/MB			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2. NATURE DE LA DEMANDE Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <input type="checkbox"/> <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date _____ Transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
3. TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PASSIVATION DE CATALYSEUR D'HYDROCONVERSION SULFURE			
4. DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5. DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases) <input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique			
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF		EURECAT S.A. 	
Domicile ou siège Rue Code postal et ville Pays		Quai Jean Jaures 10780 LA VOULTE SUR RHONE FRANCE	
Nationalité N° de téléphone (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		FRANCAISE 04 75 62 04 02 N° de télécopie (facultatif)	
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

REMISE DES PIÈCES DATE 11.2.03 LIEU 99 N° D'ENREGISTREMENT 0301634 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		MT/MB	
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Nom		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénom		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Cabinet ou Société		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Adresse	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	91218 512 RUEIL MALMAISON CEDEX	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 62 72	
N° de télécopie (facultatif)		01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle			

L'invention concerne un procédé de passivation hors-site d'un catalyseur d'hydroconversion d'hydrocarbures.

5 Les catalyseurs d'hydrotraitement comprennent en général un support oxyde amorphe ou cristallisé comme par exemple une alumine, une silice, une silice alumine, une zéolithe sur lequel est déposé au moins un élément des groupes VIII et VI de la classification périodique ou une combinaison de plusieurs éléments issus de ces mêmes groupes comme par exemple les solides désignés $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$. Ils doivent être préalablement
10 sulfurés pour leur conférer des performances catalytiques pour l'ensemble des réactions d'hydroconversion des hydrocarbures, et notamment d'hydrotraitement (comme par exemple l'hydrodésulfuration, l'hydrodéazotation, la démétallation) et de certaines hydrogénations. Cette étape de sulfuration préalable à l'acte catalytique peut être réalisée de deux manières différentes.

15

La première, dite sulfuration « in situ », qui se caractérise par le fait que le catalyseur sous sa forme oxyde est, tout d'abord chargé dans le réacteur de conversion d'hydrocarbure pour y être sulfuré. La seconde dite présulfuration hors site (« ex-situ »), comme décrite dans divers brevets de la demanderesse (USP4719195, USP 5397756, EP-A-785022) se démarque de la
20 précédente par le fait que la sulfuration ou présulfuration du catalyseur est réalisée dans une unité particulière distincte du réacteur de conversion d'hydrocarbures et notamment localisée loin du lieu d'utilisation du dit catalyseur.

Dans le cadre de cette dernière méthode de sulfuration hors site, les phases sulfures ainsi
25 formées présentent une très grande réactivité vis à vis de l'air ambiant interdisant leur manipulation ultérieure sans un traitement complémentaire visant à limiter cette réactivité. Cette réactivité vis-à-vis des atmosphères oxydantes est décrite par une norme des Nations Unies qui définit deux classes de comportement, à savoir un comportement dit pyrophorique et un comportement dit auto-échauffant.

30

Le caractère pyrophorique d'un composé se caractérise par une combustion spontanée à la mise sous atmosphère oxydante. Le caractère auto-échauffant se caractérise, par une élévation

de température importante résultant d'une oxydation rapide lorsque le produit est chauffé dans certaines conditions à une température de 140 °C.

La phase sulfure obtenue à l'issue de ces procédés de présulfuration se révèle auto-
5 échauffante ; pour remédier à ce défaut et pour rendre cette phase passivée, l'art antérieur décrit des méthodes consistant à faire adsorber à cette phase sulfure une certaine quantité d'oxygène. Ces méthodes ont un certain effet, mais parfois insuffisant. Elles permettent d'être en présence d'une phase de moins en moins auto-échauffante. En effet, avec les procédés de l'art antérieur, certes il était possible dans certains cas de manipuler la phase sulfure à l'air.
10 En revanche, le chargement du catalyseur dans le réacteur en présence d'air, pouvant provoquer un échauffement du catalyseur à cause de la masse importante en présence et se traduire par un environnement dangereux. Il n'était donc pas recommandé (bien que certains utilisateurs persistaient à le faire) de procéder à un chargement de catalyseur dans un réacteur, sous air, mais une atmosphère d'azote était plus sûre. Avec le procédé décrit ici, le
15 chargement sous air d'un réacteur par du catalyseur sous forme phase sulfure devient possible et sans danger.

La présente invention concerne un procédé perfectionné de passivation par traitement thermique, procédé associant un traitement sous un flux gazeux contenant une pression partielle en oxygène (passivation oxydante), et un traitement par incorporation d'un liquide
20 organique (généralement hydrocarboné), ledit procédé conférant ainsi au dit catalyseur un comportement non auto-échauffant selon la norme UN.

La présente invention concerne donc la mise en œuvre d'un procédé de passivation utilisant deux traitements, postérieur à la sulfuration hors site du catalyseur.

25

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de passivation oxydante hors-site d'un catalyseur d'hydroconversion d'hydrocarbures dans lequel ledit catalyseur sulfuré est soumis à au moins deux traitements : mise en contact avec au moins un flux gazeux oxydant, et mise en contact avec au moins un liquide organique de point d'ébullition initial supérieur à 120°C
30 qui remplit au moins partiellement la porosité du catalyseur.

Ce procédé de passivation, peut tout aussi bien être mis en œuvre sur une charge catalytique disposée en lit fixe dans un réacteur tubulaire ou sur une charge catalytique en mouvement

dans une unité à lit mobile comme un four rotatif, un four à lit fluide, un four à bande, un four à lit croulant ou un dispositif à lit ascendant. En vue de réduire le comportement auto-échauffant (défini selon la norme UN) du catalyseur préalablement sulfuré afin de permettre sa manipulation aisée sous air, en particulier lors de leur chargement dans les unités d'hydrotraitement, le catalyseur est traité en température sous un flux gazeux sec ou humide

5 contenant une pression partielle en oxygène d'au plus 21.3 kPa (i.e. air).

L'invention sera décrite plus en détail à partir d'un mode de réalisation.

10 Dans un mode de réalisation, le catalyseur sulfuré est dans une première étape mis en contact avec au moins un flux gazeux oxydant et dans une deuxième étape mis en contact avec ledit liquide organique.

La première étape est un traitement en présence d'un gaz (ou flux gazeux) contenant de l'oxygène (par exemple provenant d'un air sec ou humide) qui peut avantageusement être

15 réalisée à température ambiante. La réaction d'adsorption d'oxygène sur le catalyseur provoque un effet exothermique qu'il est préférable de contrôler pour que la température du produit reste inférieure à 50°C. Une possibilité est de contrôler les pressions partielles d'oxygène admises sur le catalyseur. Ainsi, un moyen préféré de l'invention est de traiter dans

20 un premier temps le catalyseur avec un gaz sous une pression partielle de moins de 8 kPa d'oxygène, et dans un deuxième temps avec un gaz sous une pression partielle de plus de 8 kPa d'oxygène. Ce deuxième temps débute de préférence à la quasi disparition de l'effet exothermique (c'est à dire quand la température du solide n'augmente plus ou n'augmente que faiblement) ou, si l'exploitant dispose de moyens pour limiter l'augmentation de température,

25 le deuxième temps peut alors débiter plus tôt. On peut même opérer le procédé de passivation oxydante directement avec un ou plusieurs flux gazeux ayant tous une pression partielle en oxygène de plus de 8 kPa. Ce peut être de l'air à condition de disposer d'un moyen adéquat pour évacuer les calories. C'est le cas en particulier lorsque la charge catalytique est disposée dans un lit en mouvement, notamment en lit mobile comme dans par exemple un four rotatif,

30 un four à lit fluide, un four à bande, ou un four à lit croulant ou un dispositif à lit ascendant. Cette première étape de passivation en phase gazeuse peut tout aussi bien être mise en œuvre sur une charge catalytique disposée en lit fixe (tel que dans un réacteur tubulaire).

La seconde étape est un traitement d'imprégnation d'au moins un liquide organique (hydrocarbure ou composé organique) dans la porosité du catalyseur. Le liquide organique (ou la coupe) aura un point d'ébullition initial supérieur à 120°C, de manière préférée supérieure à 180°C et mieux supérieure à 240°C. Ce liquide peut être un liquide hydrocarboné
5 choisi dans le groupe des white spirit, kérosène, gasoil, distillats sous vide, base huileuse (d'une façon générale « lube oil » en anglais), cire et paraffine. Différents agents hydrocarbonés peuvent être utilisés, une condition étant que cet agent soit éliminé au cours des phases initiales d'utilisation du catalyseur dans le réacteur, afin que l'accès des molécules de la charge à traiter vers les sites actifs du catalyseur ne soit aucunement gêné. Le composé
10 est de préférence organique, contenant du carbone et de l'hydrogène, et de manière optionnelle des hétéroatomes, comme l'oxygène, le soufre et l'azote, par exemple un alcool, aldéhyde, cétone, ester, amine, amide, mercaptan, sulfure et sulfone. Parmi les esters, des composés particulièrement intéressants sont les huiles végétales ou animales, triglycérides d'acides gras partiellement insaturés.

15 L'application de ce produit peut se faire à température ambiante, ou par exemple pour faciliter l'application de produits qui sont solides à température ambiante ou présentent de fortes viscosités, il peut être souhaitable de chauffer ce produit à une température supérieure à 50°C, voire 80°C. Ce serait le cas par exemple pour des matériaux de type paraffine, cire pétrolière
20 ou cire de polyéthylène.

Dans un autre mode de réalisation, l'ordre des étapes est inversé, par rapport au mode de réalisation précédent, c'est-à-dire ledit catalyseur sulfuré est dans une première étape mis au contact dudit liquide organique et dans une deuxième étape mis en contact avec au moins un
25 flux gazeux oxydant.

Toutes les dispositions du précédent mode de réalisation sont applicables.

Dans un mode de réalisation avantageux à l'échelle industrielle, la mise en contact avec ledit flux gazeux est effectuée en un ou plusieurs temps avec un ou des flux gazeux ayant tous une
30 pression partielle en oxygène supérieure à 8 kPa.

De façon très avantageuse ce ou ces flux sont de l'air.

Ainsi, la mise en contact du flux gazeux oxydant (tel que l'air) est réalisée de préférence en un seul temps par mise en contact dudit flux à forte pression partielle en oxygène directement sur le catalyseur sulfuré ou sur le catalyseur sulfuré imprégné.

Toutes les autres dispositions des précédents modes de réalisation sont applicables.

5

Comme les exemples le montrent, la première étape du procédé peut être réalisée avantageusement en deux temps, le premier avec une pression partielle d'oxygène de préférence inférieure ou égale à 8 kPa, le second, qui débute à la disparition de l'effet exothermique, avec une pression partielle en oxygène supérieure à celle du premier temps et au plus égale à 21,3 kPa.

10

Exemple 1 : Préparation du catalyseur de référence : sulfuration hors site sans passivation

Un catalyseur d'hydrotraitement contenant 18.9 % poids d'oxyde de molybdène et 4.2 % poids d'oxyde de cobalt déposés sur un support alumine de grande surface spécifique (220 m²/g) est sulfuré à pression atmosphérique par un mélange de composition 60 % volume de sulfure d'hydrogène (H₂S) et 40% volume d'hydrogène (H₂). La sulfuration du catalyseur est obtenue en deux étapes, la première étant une phase de montée en température contrôlée (5°C/min), la seconde un palier de 1,5 heures à la température finale de sulfuration de 300°C.

15

Après sulfuration, le catalyseur est refroidi sous flux d'azote jusqu'à la température ambiante. Une partie du produit est transférée sous atmosphère d'azote pour analyse de taux de sulfuration. Le reste est isolé sous azote et sert à la caractérisation du comportement auto-échauffant et à la mesure d'activité en hydrodésulfuration de gasoil.

20

Le taux de sulfuration est indiqué dans le tableau ci dessous. Il est défini comme le rapport entre les ratios molaires S/(Co+Mo) expérimental et S/(Co+Mo) théorique, multiplié par 100. Celui-ci, correspondant à la transformation totale des oxydes de molybdène MoO₃ et de cobalt CoO en sulfures respectivement MoS₂ et Co₉S₈, est de : $[S/(Co+Mo)]_{theo} = 1.67$.

25

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)	Quantité d'hydrocarbure (g/100g catalyseur)
Catalyseur S	1.59	95	0	0

Le test d'auto-échauffement est celui défini par la norme UN, qui permet de classer des produits dangereux de la classe 4.2. Un test modifié est aussi utilisé afin d'apporter plus d'information sur la sensibilité du produit caractérisé.

5

Le test de la norme UN : un catalyseur est placé dans un cube grillagé; au centre de ce cube est introduit un thermocouple qui permet d'enregistrer l'élévation de température du catalyseur au centre du cube. L'ensemble cube et thermocouple est placé dans une étuve ventilée sous air préalablement chauffée à 140°C. Pendant 24 heures, les températures de l'étuve et du cube de catalyseur sont enregistrées. Le catalyseur est déclaré auto-échauffant, si sa température, au cours des 24 heures de test, dépasse les 200°C. Il appartient alors à la classe de produits dangereux, classe 4.2, au sous groupe des solides 3190.

15

Le test modifié reprend le même mode opératoire si ce n'est que la température de l'étuve varie autour de 140°C par pas de 10°C, jusqu'à ce que la température interne du cube de catalyseur ne dépasse plus les 200°C. A chaque température, c'est un nouveau catalyseur qui est testé. La notion de température critique d'auto-échauffement (ou TCAE) est définie par la température minimale de l'étuve avant le déclenchement du comportement auto-échauffant du catalyseur caractérisé.

20

Parallèlement au test d'auto-échauffement, le catalyseur est chargé sous atmosphère d'azote dans le réacteur d'une unité de test d'hydrodésulfuration de gasoil. La mise en régime du catalyseur est obtenue par augmentation progressive de la température de l'ambiante à 350°C, en présence d'un débit de gasoil de 2 litres par litre de catalyseur et par heure, à une pression d'hydrogène de 3 MPa et un débit d'hydrogène exprimé en ratio hydrogène sur huile de 400 L/L. Après 8 heures de stabilisation dans ces conditions, la température est ramenée à 330°C. Après 24 heures de stabilisation, les effluents liquides sont récoltés pendant 15 heures, le taux de soufre résiduel étant mesuré par Fluorescence X et comparé au taux initial du gasoil. Le

25

modèle d'activité utilise une expression mathématique adoptant un ordre de réaction de 1.5. L'activité massique relative (RWA) est exprimée par le ratio entre l'activité du catalyseur testé et celle du même catalyseur oxyde sulfuré en mode in situ par ajout de DMDS (diméthyl disulfure) dans la charge liquide.

5

Exemple 2: Exemple comparatif - Passivation d'un catalyseur sulfuré par traitement thermique sous flux oxydant sec

Le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 est sulfuré (mêmes conditions que dans l'exemple 1) et purgé sous azote à température ambiante, puis passivé selon la procédure dite de passivation oxydante à température ambiante (inférieure à 30°C). Ce traitement est réalisé en deux temps. Le premier consiste en un traitement sous flux gazeux sec contenant une pression partielle en oxygène de 7.6 kPa. Le catalyseur est maintenu sous cette pression partielle en oxygène jusqu'à disparition de l'effet exothermique lié à la chimisorption de l'oxygène sur la phase sulfure. Le second temps est obtenu en stoppant l'alimentation en gaz diluant (azote) de façon à ce que la pression partielle en oxygène soit celle d'un air sec (21.3 kPa). Le catalyseur est laissé sous ce flux d'air jusqu'à disparition de l'effet exothermique lié à l'interaction de l'oxygène et de la phase sulfure. Après ce traitement de passivation le catalyseur est stocké sous atmosphère d'azote. Une partie de l'échantillon est ensuite prélevée sous azote pour en analyser le taux de sulfuration et la teneur en oxygène fixée pendant le traitement de passivation. Le reliquat est isolé sous cette même atmosphère pour la caractérisation de son comportement auto-échauffant et pour la mesure de son activité en hydrodésulfuration de gasoil.

Le taux de sulfuration ainsi que la quantité d'oxygène chimisorbée pendant le traitement de passivation sont présentés dans le tableau ci dessous. La quantité d'oxygène chimisorbée est déterminée par la différence entre la perte au feu expérimentale mesurée sur le catalyseur passivé (traitement au four à moufle sous air à 500°C pendant 4 heures) et la perte au feu théorique définie pour un taux de sulfuration identique.

30

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)	Quantité d'hydrocarbure (g/100g catalyseur)
Catalyseur SP2	1.59	95	1.6	0

Le test d'auto-échauffement ainsi que le test d'activité sur ce catalyseur dénommé « catalyseur SP2 » utilise le même protocole de test que celui décrit dans l'exemple 1.

5 Exemple 3: Exemple comparatif - Passivation d'un catalyseur sulfuré par incorporation directe d'huile

Le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 est sulfuré selon la même procédure que celle utilisée dans l'exemple 1. A l'issue du traitement de sulfuration, le catalyseur est purgé sous azote à température ambiante et transféré sous cette même atmosphère dans un
10 ballon rotatif maintenu sous azote. L'imprégnation d'huile est obtenue sur le catalyseur mis en mouvement par introduction progressive, de sorte que l'incorporation d'huile dans la porosité du catalyseur soit la plus homogène possible. La quantité d'huile mise en œuvre est de 10 g d'huile pour 100 g de catalyseur sulfure. L'huile utilisée (150 Neutral Solvent) est choisie dans la famille des huiles de base minérales dont les principales caractéristiques sont
15 une viscosité à 40°C de 16 centi-poise et une masse volumique de 0.86 g/cm³.

La quantité d'huile réellement incorporée au catalyseur est définie par la variation de perte au feu (traitement au four à moufle sous air à 500°C pendant 4 heures) entre celle mesurée sur ce catalyseur imprégné et la perte au feu théorique définie pour un même taux de sulfuration.

20 Le catalyseur SP3 ainsi obtenu est caractérisé selon une méthodologie analogue à celle des exemples précédents.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)	Quantité d'hydrocarbure (g/100g catalyseur)
Catalyseur SP3	1.59	95	0	9.9

Exemple 4: Exemple comparatif - Passivation d'un catalyseur sulfuré par incorporation directe d'huile en quantité supérieure

Cet exemple est analogue à l'exemple 3 précédent si ce n'est que la quantité d'huile mise en œuvre est augmentée de 10 à 20 g pour 100 g de catalyseur sulfuré.

5

Le catalyseur SP4 ainsi obtenu est caractérisé selon une méthodologie analogue à celle des exemples précédents.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)	Quantité d'hydrocarbure (g/100g catalyseur)
Catalyseur SP4	1.61	96	0	19.8

10 Exemple 5 : Passivation d'un catalyseur sulfuré par traitement sous flux oxydant suivi d'incorporation d'huile

Le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 est préparé selon le mode opératoire utilisé dans l'exemple 2 (sulfuration suivie d'une passivation oxydante en deux temps). Le catalyseur ainsi obtenu est caractérisé afin de définir son taux de sulfuration et la quantité d'oxygène chimisorbée par la phase sulfure en utilisant la même méthodologie que celle décrit dans l'exemple 2.

Après ces traitements successifs de sulfuration et de passivation, 100 grammes de ce catalyseur sont introduits dans un imprégnateur rotatif, maintenu à température ambiante et sous air, afin de procéder à l'incorporation d'huile suivant le protocole utilisé dans l'exemple 3. Nature de l'huile et quantité sont identiques à celles mises en œuvre pour la préparation du « catalyseur SP3 », à savoir 10 g de 150 Neutral Solvent pour 100 g de catalyseur sulfuré et passivé.

La quantité d'huile réellement incorporée au catalyseur est définie par la variation de perte au feu (traitement au four à moufle sous air à 500°C pendant 4 heures) entre celle mesurée sur ce catalyseur imprégné et celle mesurée sur le catalyseur avant imprégnation.

Les caractéristiques du catalyseur ainsi préparé et dénommé « catalyseur SP5 » sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)	Quantité d'hydrocarbure (g/100g catalyseur)
Catalyseur SP5	1.59	95	1.6	9.7

Exemple 6 : Passivation d'un catalyseur sulfuré par traitement sous flux oxydant suivi d'incorporation d'huile d'origine végétale

Cet exemple est analogue à l'exemple 5 précédent (sulfuration phase gaz, passivation oxydante sous flux sec et incorporation d'huile) à la différence que l'huile utilisée est une huile d'origine végétale (huile de colza raffinée). Les caractéristiques principales de cette huile de colza raffinée sont une masse volumique de 0.92 g/cm³ et un indice d'iode de 114. La quantité d'huile végétale mise en œuvre au cours de l'imprégnation est maintenue à 10 g pour 100 g de catalyseur sulfuré et passivé comme décrit dans l'exemple 3.

Ce catalyseur dénommé « catalyseur SP6 » est caractérisé à l'aide des mêmes techniques que celles déjà utilisées pour les exemples précédents.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)	Quantité d'huile végétale (g/100g catalyseur)
Catalyseur SP6	1.60	96	1.7	9.7

Exemple 7 : Passivation d'un catalyseur sulfuré par traitement sous flux oxydant humide suivi d'incorporation d'huile

Dans cet exemple, le catalyseur sulfuré est passivé en utilisant le même protocole de passivation oxydante que celui utilisé dans l'exemple 2 (traitement en deux étapes sous flux oxydant, pression partielle en oxygène de 7.6 kPa puis 21.3 kPa à la température ambiante), à la différence près, que le flux oxydant utilisé est préalablement saturé en eau à la température de 25°C, avant la mise en contact avec la phase sulfure. Cette saturation en eau est obtenue par un bullage du flux oxydant sec dans un saturateur contenant de l'eau liquide à la température ambiante. Dans ces conditions, la pression partielle en eau est de 3 kPa. A l'issue de ces traitements de sulfuration et de passivation humide et préalablement à l'incorporation d'huile, une mesure de perte de poids permet comparativement à celle réalisée sur le

catalyseur SP2 de déterminer la quantité d'eau adsorbée par le catalyseur au cours du traitement de passivation oxydante humide. Faisant suite aux traitements de sulfuration et de passivation oxydante humide, le catalyseur est transféré dans l'imprégneur rotatif afin d'y subir une étape d'incorporation d'huile utilisant la même procédure opératoire que celle
5 utilisé dans l'exemple 5. La nature et quantité d'huile sont identique à celle de l'exemple 5, à savoir 10 g de 150 Neutral Solvent pour 100 g de catalyseur sulfuré et passivé.

Les caractéristiques de ce catalyseur dénommé « catalyseur SP7 » sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

10

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)	H ₂ O (%pds)	Quantité d'hydrocarbure (g/100g catalyseur)
Catalyseur SP7	1.61	96	1.5	2.1	10.0

Exemple 8 : Passivation d'un catalyseur sulfuré par traitement sous flux oxydant suivi d'une incorporation d'huile en quantité supérieure.

Cet exemple est analogue à l'exemple 5 précédent, tant en ce qui concerne les procédures de sulfuration, de passivation et d'incorporation d'huile, si ce n'est que la quantité d'huile mise
15 en œuvre dans la dernière étape est augmentée de 10 à 20 g d'huile 150 Neutral Solvent pour 100 g de catalyseur sulfuré et passivé.

Les caractérisations de ce catalyseur dénommé « catalyseur SP8 » utilisent les mêmes
20 techniques que celles déjà mises en œuvre dans les exemples précédents.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)	Quantité d'hydrocarbure (g/100g catalyseur)
Catalyseur SP8	1.61	96	1.5	19.5

Exemple 9 : Passivation partielle d'un catalyseur sulfuré par traitement sous flux oxydant suivi d'incorporation d'huile

Le même catalyseur que celui utilisé dans l'exemple 1 est sulfuré selon la même procédure que celle décrite dans l'exemple 1. Après cette étape de sulfuration, le catalyseur est purgé sous azote à température ambiante. A l'issue de ce traitement de sulfuration, le catalyseur est passivé selon une procédure de passivation oxydante qui se différencie de celle déjà utilisée dans l'exemple 2 en ce qu'elle est réalisée en une seule étape et sous une seule pression partielle en oxygène. Cette pression partielle est fixée à 7.6 kPa. Après disparition de l'effet exothermique lié à la chimisorption d'oxygène sur les phases sulfures, le catalyseur est transféré sous azote dans l'imprégnateur rotatif maintenu sous azote afin d'y incorporer une quantité d'huile minérale (150 Neutral Solvent) identique à celle des exemples 5 et 7, à savoir 10 g de 150N pour 100 g de catalyseur sulfuré et passivé.

Préalablement à l'étape d'incorporation d'huile, un prélèvement de catalyseur est effectué afin de déterminer la quantité d'oxygène chimisorbée par le catalyseur.

L'ensemble des caractéristiques de ce catalyseur dénommé « catalyseur SP9 » est présenté dans le tableau ci-dessous.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	O ₂ (%pds)	Quantité d'hydrocarbure (g/100g catalyseur)
Catalyseur SP9	1.62	97	0.5	9.8

Exemple 10 : Incorporation directe d'huile d'un catalyseur sulfuré suivi d'un traitement de passivation sous flux oxydant

Cet exemple est analogue à celui de l'exemple 3, où après sulfuration, le catalyseur est, imprégné par voie directe avec 10 g d'huile 150 Neutral Solvent pour 100 g de catalyseur sulfuré. Successivement à ces traitements de sulfuration et d'incorporation d'huile, le catalyseur subit une passivation oxydante par traitement à température ambiante (inférieure à 30°C) selon une procédure dérivée de celle décrite dans l'exemple 2, et modifiée en ce que le catalyseur peut être directement traité sous air sec non dilué, donc à pression partielle d'oxygène de 21.3 kPa. En effet, probablement l'effet couvrant de l'huile permet d'amoindrir

l'effet exothermique d'adsorption d'oxygène. A l'issue de ce traitement, les grains de catalyseur présentent un aspect sec particulièrement intéressant.

Préalablement au traitement de passivation oxydante, un prélèvement du catalyseur sulfuré et imprégné est réalisé pour déterminer exactement la quantité d'huile réellement imprégnée. Le complément de caractérisation s'effectuera ensuite sur le catalyseur sulfuré, imprégné et passivé, dénommé « catalyseur SP10 ». Les résultats de ces caractérisations sont présentés ci-dessous.

Référence	S/(Co+Mo)	Taux de sulfuration (%)	Quantité d'hydrocarbure (g/100g catalyseur)	O ₂ (%pds)
Catalyseur SP10	1.59	95	10.1	1.3

10 Exemple 11: Résultats des caractérisations et conclusion

Activité en hydrodésulfuration de gasoil (exprimée en activité massique relative ou relative weight activity) et température critique d'auto-échauffement (TCAE).

Référence	Traitement de sulfuration	Traitement de passivation			RWA (%)	TCAE (°C)
-	In-situ	-	-	-	100	/
Catalyseur S	Hors site	-	-	-	98	< 25
Catalyseur SP2	Hors site	P _{O2} =7.6kPa	P _{O2} =21.3kPa	-	103	75
Catalyseur SP3	Hors site	Imprégnation 150NS 9.9 g/100g	-	-	104	115
Catalyseur SP4	Hors site	Imprégnation 150NS 19.8 g/100g	-	-	102	145
Catalyseur SP5	Hors site	P _{O2} =7.6kPa	P _{O2} =21.3kPa	Imprégnation 150NS 9.7 g/100g	101	150
Catalyseur SP6	Hors site	P _{O2} =7.6kPa	P _{O2} =21.3kPa	Imprégnation huile colza 9.7 g/100g	99	155
Catalyseur SP7	Hors site	P _{O2} =7.4kPa + P _{H2O} =2.9kPa	P _{O2} =20.7kPa + P _{H2O} =2.9kPa	Imprégnation 150NS 10.0 g/100g	100	165

Catalyseur SP8	Hors site	$P_{O_2}=7.6\text{kPa}$	$P_{O_2}=21.3\text{kPa}$	Imprégnation 150NS 19.5 g/100g	102	175
Catalyseur SP9	Hors site	$P_{O_2}=7.6\text{kPa}$	-	Imprégnation 150NS 9.8 g/100g	98	125
Catalyseur SP10	Hors site	Imprégnation 150NS 10.1 g/100g	$P_{O_2}=21.3\text{kPa}$		102	150

En conclusion, il apparaît qu'un catalyseur sulfuré non passivé ne peut pas être manipulé sous air. La seule passivation oxydante à température ambiante, améliore leur comportement auto-échauffant pour autoriser certaines manipulations du produit sous air. Néanmoins le produit

5 reste sensible et il ne serait pas prudent d'en autoriser le chargement sous air dans de grosses unités d'hydrotraitement. La nécessité d'un traitement subséquent apparaît utile pour amoindrir suffisamment ce caractère auto-échauffant. Une valeur considérée comme acceptable se situe à partir d'une TCAE de 100°C. L'incorporation d'une quantité

10 d'hydrocarbure au sein de la porosité du catalyseur permet d'améliorer cette caractéristique, de façon simple et peu coûteuse, au-delà de ce qu'il est possible de réaliser par simple passivation oxydante. En revanche la pré-passivation à l'air présente deux avantages notables par rapport à une passivation à l'huile : elle permet de simplifier considérablement le procédé de passivation humide, dans la mesure où cette opération peut se réaliser dans un équipement sous atmosphère d'air libre, car le catalyseur peut être manipulé sous air, ce qui n'est pas le

15 cas d'un catalyseur directement sulfuré qui s'échauffe spontanément à l'air. D'autre part, les performances de réduction de l'effet d'auto échauffement, manifestées par la TCAE (Température critique d'auto échauffement) sont excellentes tout en utilisant une quantité raisonnable d'huile, le pré-traitement oxydant permettant une économie de la quantité d'huile. D'autre part, il est remarquable de constater que ce nouveau procédé de passivation oxydante

20 suivi d'un remplissage partiel de la porosité du catalyseur par une huile de base minérale n'altère en rien les performances catalytiques des phases sulfures pour les réactions d'hydrotraitement.

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé de passivation oxydante hors-site d'un catalyseur d'hydroconversion d'hydrocarbures caractérisé en ce que ledit catalyseur sulfuré est soumis à au moins deux traitements : mise en contact avec au moins un flux gazeux oxydant, et mise en contact avec au moins un liquide organique de point d'ébullition initial supérieur à 120°C qui remplit au moins partiellement la porosité du catalyseur.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit catalyseur sulfuré est dans une première étape mis en contact avec au moins un flux gazeux oxydant et dans une deuxième étape mis au contact dudit liquide organique.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit catalyseur sulfuré est dans une première étape mis au contact dudit liquide organique et dans une deuxième étape mis en contact avec au moins un flux gazeux oxydant.
- 20 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel la mise en contact avec ledit flux gazeux est effectuée en deux temps, le premier sous une pression partielle d'oxygène inférieure à 8 kPa, le second, sous une pression partielle en oxygène supérieure à celle du premier temps et au plus à 21.3kPa.
- 25 5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel le deuxième temps de la première étape est effectué sous air.
6. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la mise en contact avec ledit flux gazeux est effectuée en un ou plusieurs temps avec un ou des flux gazeux ayant tous une pression partielle en oxygène supérieure à 8 kPa.
- 30 7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel ce ou ces flux sont de l'air.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le catalyseur est en mouvement.
9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel le catalyseur est en lit mobile.
- 5 10. Procédé selon la revendication 9 mis en œuvre dans un four rotatif, un four à lit fluide, un four à bande, un four à lit croulant ou un dispositif à lit ascendant.
- 10 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit liquide organique utilisé en deuxième étape est choisi dans le groupe constitué par le kérosène, le gasoil, les distillats sous vide, une base huileuse, les cires et les paraffines de point d'ébullition initial supérieure à 180°C.
- 15 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit composé organique contient au moins un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, le soufre et l'azote.
13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel ledit composé organique est choisi parmi les alcools, aldéhydes, cétones, esters, amines, amides, mercaptans, sulfures et sulfones.
- 20 14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel le composé organique est un ester choisi de préférence parmi les huiles végétales ou animales, les triglycérides d'acides gras partiellement insaturés.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / Z0601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		MT/MB
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0301634
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PASSIVATION DE CATALYSEUR D'HYDROCONVERSION SULFURE		
LE(S) DEMANDEUR(S) : EURECAT S.A.		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	DUFRESNE
	Prénoms	Pierre
Adresse	Rue	26 rue Florian
	Code postal et ville	26100 VALENCE
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	LABRUYERE
	Prénoms	Franck
Adresse	Rue	Le Village
	Code postal et ville	10180 SAINT GEORGES LES BAINS
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 6 février 2003 Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		

PCT/FR2004/000272

